

A. PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-297197

(43)Date of publication of application : 30.11.1989

---

(51)Int.Cl. C02F 1/70

C02F 1/42

---

(21)Application number : 63-129129

(71)Applicant : KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 26.05.1988

(72)Inventor : KATO ISAMU

---

**(54) TREATMENT OF WASTE WATER CONTAINING HEXAVALENT CHROMIUM**

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce hexavalent chromium to trivalent chromium by simple operation by adding a reducing agent to waste water containing hexavalent chromium before passing the same through an ion exchange tower packed with an H-type strong acid cation exchange resin.

CONSTITUTION: A reducing agent is added to waste water containing hexavalent chromium such as CrO or Cr<sub>2</sub>O and the waste water to which the reducing agent is added is passed through an ion exchange tower packed with an H-type strong acid type cation exchange resin to reduce hexavalent chromium to trivalent chromium. As the aforementioned reducing agent, there are sulfur dioxide, sodium bisulfite, sodium sulfite, ammonium sulfite, sodium thiosulfate or the like and bisulfite is pref. This reducing agent may be added in theoretical quantity necessary for reduction corresponding to the concn. of hexavalent chromium in waste water but it is pref. to add the same in quantity more excessive than the aforementioned theoretical quantity in order to rapidly perform reaction.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-297197

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 02 F 1/70  
1/42

識別記号

CCW  
CCW

序内整理番号

B-6816-4D  
K-6816-4D

⑭ 公開 平成1年(1989)11月30日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑮ 発明の名称 6価クロム含有廃水の処理方法

⑯ 特 願 昭63-129129

⑰ 出 願 昭63(1988)5月26日

⑱ 発 明 者 加 藤 勇 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内

⑲ 出 願 人 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

⑳ 代 理 人 弁理士 柳 原 成

明 細 書

1. 発明の名称

6価クロム含有廃水の処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 6価クロム含有廃水に還元剤を添加して6価クロムを3価クロムに還元処理する方法において、還元剤を添加した6価クロム含有廃水を、H形強酸性カチオン交換樹脂が充填されたイオン交換塔に通水することを特徴とする6価クロム含有廃水の処理方法。

(2) 強酸性カチオン交換樹脂の一部を  $\text{Fe}^{3+}$  形とした請求項(1)記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は6価クロム含有廃水の処理方法、特に6価クロムを3価クロムに還元処理する処理方法に関するものである。

(従来の技術)

6価クロム含有廃水を処理する方法として、亜硫酸塩の添加による還元処理が一般に行われてい

る。これはクロム酸イオンを還元剤の添加により3価クロムイオンに還元する方法であり、具体的には、被処理水の入った還元処理槽内に ORP 計で還元ポンプを制御しながら亜硫酸塩を注入し、被処理水を pH 2 ~ 2.5、酸化還元電位 250 ~ 300 mV に保持して還元処理する。このとき、これらの数値は正側にコントロールしなければならないが、被処理水の共存イオンや pH 値の変化により ORP 値が変動すること、クロム酸イオン濃度が低いと ORP 計の応答が悪くなること、ORP 電極は製造ロットにより若干の偏差があることなどのため、正側にコントロールするには常に複雑な機器管理が必要である。

一方別の処理方法としてイオン交換樹脂による処理方法がある。この処理方法はクロム酸イオン ( $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) をアニオン交換樹脂で吸着する方法である。しかし強塩溶性アニオン交換樹脂を用いる場合は再生効率が悪く、再生剤たとえば水酸化ナトリウムを多量に必要とするので不経済である。また、弱塩溶性アニオン交換樹脂を用い

特開平1-297197(2)

る場合は、再生効率は良いが、過程中にクロム酸イオンが漏出しやすい欠点がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、これら従来技術の欠点を解消するため、煩雑な機器管理をすることなく、簡単な操作により6価クロムを効率的に還元することのできる6価クロム含有廃水の処理方法を提案することである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は次の6価クロム含有廃水の処理方法である。

(1) 6価クロム含有廃水に還元剤を添加して6価クロムを3価クロムに還元処理する方法において、還元剤を添加した6価クロム含有廃水を、H形強酸性カチオン交換樹脂が充填されたイオン交換塔に通水することと特徴とする6価クロム含有廃水の処理方法。

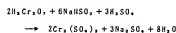
(2) 強酸性カチオン交換樹脂の一部を $\text{Fe}^{3+}$ 形とした上記(1)記載の方法。

本発明で処理対象となる廃水は、6価クロムを

含有する廃水であり、3価クロムおよび他の金属類などを含んでいてもよい。6価クロムは通常クロム酸イオン( $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )の形で含まれる。

本発明で使用される還元剤としては、亜硫酸ガス、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄、塩化第一鉄などが使用でき、中でも亜硫酸塩が好ましい。亜硫酸ガスを使用する場合は、これを水酸化ナトリウム水溶液、アンモニア水などに吸収させて、 $\text{NaHSO}_3$ または $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ 等の形にしたものが安価で好ましい。

上記還元剤は、廃水中の6価クロム濃度に応じて還元に必要な理論量を添加すればよいが、反応を迅速に行うためには、該配理論量より過剰に添加するのが好ましい。例えば、亜硫酸ナトリウムを使用する場合の反応は、

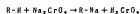
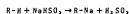


で表われ、 $\text{Cr}^{6+}$  1mg/lを還元するのに $\text{NaHSO}_3$ は理論量として3mg/l必要であるが、30~70mg/l過

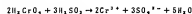
剰に添加することにより、処理時間を短くすることができる。

6価クロム含有廃水の処理方法は、上記還元剤を添加した廃水を、H形強酸性カチオン交換樹脂が充填されたイオン交換塔に通水して6価クロムを3価クロムに還元する。還元剤として亜硫酸ナトリウムを用いた場合のイオン交換塔内での反応は次のように表われる。

(1) 酸の生成反応



(2) 還元反応



上記(2)の還元反応はpH3.5以下であることが必要であるが、上記(1)の反応により生成する酸によりpH3.5以下となり、還元反応が進行する。

また樹脂に通水する廃水中の全カチオンが $10^{-4}$ ~ $10^{-3}$ モル/l以上含まれている場合には、



などの反応により、水素イオンが放出され、自動的にpH3.5以下となるため、特にpH調整する必要はなく、ただ単に廃水に対して必要理論量より過剰に還元剤を添加して通水すればよい。塩類がほとんどない場合は他の廃水と混合するか、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 等の塩類を添加して全カチオン量を $10^{-4}$ ~ $10^{-3}$ モル/lにすることにより、廃水をpH調整することなく上記と同様に操作することができる。

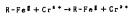
樹脂に交換吸着された水素イオンが全部消費された場合は還元力がなくなるが、このことは廃水のpHが3.5以上になることから容易に判断できる。飽和樹脂は酸で再生して繰り返し使用することが可能である。

廃水の6価クロム濃度の変動幅が大きく、定量注入による還元剤の添加量が不足する事態が予想される場合は、H形とした樹脂に硫酸第一鉄、塩化第一鉄等の第一鉄塩水溶液を、全交換容量の1/10程度交換吸着させておくのが好ましい。廃水を上向流で通流する場合は、第一鉄塩水溶液を下向流で通流して第一鉄イオンを樹脂に交換吸着させ、

## 特開平1-297197(3)

廃水を下向流で通液する場合は第一鉄塩水溶液を上向流で通液して吸着させる。

樹脂に交換吸着された第一鉄イオンと6価クロムの反応は次式で表わされ、添加された還元剤が不足する場合に過剰の6価クロムが還元される。



以上のようにして6価クロムを3価クロム還元した後は、アルカリ(NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>等)で水酸化クロムとして沈殿させて廃水から分離し、処理水を得る。

## 〔実施例〕

以下、本発明の実施例について説明する。

## 実施例1

強酸性カチオン交換樹脂ダイイオンSK-1B(三菱化成工業社製、商標)をカラムに充填し、H形とした。そしてCr<sup>6+</sup>を含む原水にNaHSO<sub>3</sub>を添加して、SV20で通水した。原水に含まれるCr<sup>6+</sup>は2~20mg/l、添加したNaHSO<sub>3</sub>は100~150mg/l、添加時のpHは6.8~7.2であった。処理結果を表1に示す。

ル/2-樹脂吸着させた。

そして、Cr<sup>6+</sup>2mg/lを含むpH6の廃水にNaHSO<sub>3</sub>を80mg/l添加したのち、これを上記カラムにSV20で下向流通液した。100BV処理したところ、処理水のCr<sup>6+</sup>は0.02mg/l以下であった。つづいて、Cr<sup>6+</sup>20mg/lを含むpH6の廃水にNaHSO<sub>3</sub>を80mg/l添加したのち、これをSV20で下向流通液して10BV処理したところ、処理水のCr<sup>6+</sup>は0.02mg/l以下であった。

なお、Fe<sup>3+</sup>を吸着させない場合、以上と同様の処理を行ったところ、原水Cr<sup>6+</sup>20mg/lの場合、NaHSO<sub>3</sub>80mg/lでは還元剤量が不十分で処理水Cr<sup>6+</sup>は6~10mg/lであった。

## 〔発明の効果〕

本発明によれば、6価クロム含有廃水に還元剤を添加して、強酸性カチオン交換樹脂に通水して還元処理するため、還元剤が不要となり、ORP制御、pH制御を省略できるとともに、過剰投注を防止することができ、簡単な操作により効率よく6価クロムを還元することができる。またイオン交

表 1

| Run | 通水量(BV) | 原 水                |                  | 処 理 水 |                  |
|-----|---------|--------------------|------------------|-------|------------------|
|     |         | NaHSO <sub>3</sub> | Cr <sup>6+</sup> | pH    | Cr <sup>6+</sup> |
| 1   | 0~200   | 150                | 20               | 2.7   | <0.02            |
| 2   | 200~250 | 150                | 5                | 2.9   | <0.02            |
| 3   | 250~350 | 80                 | 2                | 3.2   | <0.02            |
| 4   | 350~500 | 100                | 10               | 2.8   | <0.02            |
| 5   | 0~500   | 150                | 5                | 2.7   | <0.02            |

表1において、Run1~4は樹脂を再生することなく、順次処理を行った例を示し、Run5はRun4の終了後樹脂を再生し、処理を行った例を示す。樹脂の再生は、再生レベル100g-HCl/g-Rの再生剤をSV4で2BV(ベッドボリューム)濃注した後、処理水をSV20で5RV押出した。その後処理を再開し、原水をSV20で通水した。

実施例2(樹脂の一部をFe<sup>3+</sup>形とした場合)

H形とした強酸性カチオン交換樹脂ダイイオンSK-1Bを充填したカラムに上向流で10重量% FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O溶液をSV5で通液し、Fe<sup>3+</sup>を約0.2モ

ル/l以上で通水できるため希スベースとなり、かつ樹脂の性能の劣化は処理水のpH監視で判断でき、樹脂を酸で再生することにより、繰り返し使用することができる。

さらに樹脂の一部をFe<sup>3+</sup>形とした場合は、6価クロム濃度が変動する場合でも安定して処理を行うことが可能である。

代理人 弁理士 柳 原 成